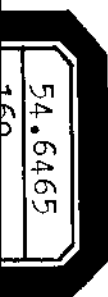


衍射光栅摄谱仪
ДФС-3(13)
在分析矿物原料中的应用



中国工业出版社

衍射光柵摄谱仪

ДФС-3(13)

在分析矿物原料中的应用

[苏联]С.К.加里宁 Э.Е.法依 В.М.彼列維尔图納 著

蔣鉄珊 吳景鉢 譯

哈薩克蘇維埃社会主义共和国科学院出版社

阿拉木圖1960

С.К. Калинин
Э.Е. Фаян и В.М. Перевертун
ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОГО
СПЕКТРОГРАФА ДФС-3(13) ДЛЯ
АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
АЛМА-АТА-1960

* * *
衍射光栅摄谱仪ДФС-3(13)

在分析矿物原料中的应用

蔣鉄珊 吳景鉢 譯

*
地质部地质书刊编辑部編輯 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京德胜门内大街10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*
开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 $1 \frac{1}{4}$ ·字数32,000

1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数0001—2,300·定价(科七)0.26元

*
统一书号: 15165·3296 (地质-290)

原 序

发射光谱分析技术，不断发展和改进，分析的准确度和测定低含量杂质的灵敏度不断得到提高；在这方面，利用光电装置接收辐射与采用新的摄谱仪起着重要的作用。在提高分析灵敏度的各种手段中，应用衍射光栅摄谱仪具有重大的意义，这种摄谱仪在广阔的光谱波段内具有高的分辨率与颜色散。我国工业部门最先生产的这种类型仪器装备了列宁山莫斯科大学新校舍实验室。从此以后，光栅摄谱仪就开始进入了研究部门和产业部门的实验室。在这些仪器当中，特别有意义的是具有平面光栅及焦距为4米的球面镜的大型自准式ДФС-3摄谱仪（后改为ДФС-13型）。ДФС-3仪器备有两块光栅——每毫米刻线600条线和1200条线，两块光栅装置在一个可以转动的台座上。新型号摄谱仪ДФС-13由于安置光栅的仪器外壳可以卸开，因而仪器本身大大地轻便了。仪器设计的所有其他参数均未改变。

这本小册子介绍了有关这种仪器的性能，以及将其与一般棱镜摄谱仪性能进行比较的研究结果。特别注意到，利用这种仪器有可能对复杂组分样品进行光谱分析（主要是矿石）。大多数例子证明，当在衍射光栅摄谱仪上进行工作时，就大大地提高了许多元素的测定灵敏度。由于应用ДФС-3摄谱仪进行摄谱能够得到背景极低，谱线异常清晰的光谱，这是取得以上结果的根本原因。

作者们仅在ДФС-3摄谱仪进行工作；但是他们在ДФС-3仪器上得出的结论却完全适用于600条线/毫米的ДФС-13摄谱仪。这本小册子证明了利用这类大型仪器进行光谱分析的优越性，同时可以预料到广泛的使用这类仪器将会大大地提高分析实验室的工作效率。

俄罗斯苏维埃联邦社会主义共和国功勋科学技术工作者

В. К. 普罗科菲也夫教授

目 录

原序	
緒言	1
摄譜仪的特性	3
基本資料	3
色散	5
分辨率	7
光强度	11
光譜影象的性质	12
利用摄譜仪进行分析	14
进行分析的条件	14
各級光譜間重迭現象的消除	18
单个元素的測定	21
文献	34

緒 言

苏联工业部門当前已能出产具有高色散率与高分辨率的衍射光栅摄譜仪。这些仪器不仅具有許多重要的特点，而且对各种各样的光譜学研究方面的工作——其中也包括光譜分析——开辟了新的途径。

当分析能产生复杂的多綫光譜的样品（稀土矿物、錳矿、鋁矿、黑色和稀有金属合金等），以及测定在一般条件下由于譜綫相互之間呈現繁乱的干扰与重迭，而很难被发现的許多低含量元素时，应用衍射光栅摄譜仪就有显著的成效。

由于缺少方法指南、图表，以及其他的有关参考資料，这就阻碍了在实际分析工作中广泛地应用这种新仪器。有鑑于此，作者們曾編著了衍射光栅摄譜仪譜綫表作为释譜时的主要参考資料^①。图表是按适用于 ДФС-3 摄譜仪而編制的，但是它可以很容易地适应于在一些其他型号的仪器上进行工作时使用。

由于時間仓促，上述图表的編著一定不会完善，但作者認為在更完善的图表未能出版以前，发表有关进行这项工作以及利用ДФС-3(13)进行矿物原料分析时所取得的一些資料是适宜的。

小册子內介紹了仪器的特点，光学系統性能的特点及用其进行工作的技术条件。以上內容有些是利用文献上的資料，

① С. К. 加里宁, В. Л. 馬尔祖瓦諾, Э. Е. 法依, Г. М. 查亚齐諾, В. М. 彼列維爾納, С. Л. 捷列霍維奇, 衍射光栅摄譜仪譜綫图《Известия АН СССР, Серия физическая》1959, №9.

有些是取之于实验数据。小册子最后部分叙述了应用衍射光栅摄谱仪分析单个元素的一些经验。

作者谨向 B.K. 普罗科菲也夫教授与 H.C. 莫斯卡列夫工程师对本小册子原稿的审阅和提出宝贵的意见，以及向参加单个元素研究的实验室的同事 Г.М. 查亚齐诺；С.Л. 捷列霍维奇与 Л.Г. 尤努索夫等表示感谢。

摄譜仪的特性

基本資料

ДФС-3 (13) 摄譜仪可用于研究紫外、可見与近紅外波段范围的光譜。

摄譜仪是按具有准直反射鏡自准式系統設計的，准直反射鏡的焦距为 4 米，并有每毫米 600 和 1200^① 条綫的平面光栅两块。仪器外形是一个长为 4.1 米的管筒，准直反射鏡裝置在管筒的一端。而入射狹縫，相盒，衍射光栅裝置在另一端。仪器的管筒安装在固定于基座上的防震裝置上。仪器重为 1500 公斤。图 1 是摄譜仪的外貌图。

利用裝置在光具座上的三透鏡聚光系統照明狹縫。摄譜仪狹縫是对称的，狹縫可調节的精度为 0.001 毫米，狹縫最大的开口为 0.4 毫米。

图 2 是仪器的光程图。光源的光（电弧，火花）通过入射狹縫（1），經反射鏡（2）投射到准直反射鏡（3）上，然后反射到衍射光栅（4）上。依波长分解了的光束重返回照相物鏡（3）上，再从其上反射出来的光束聚集在焦平面（5）上，此处是放置相板的地方。裝于与第一块光栅平行位置上的第二块光栅可作沿支架的垂直軸旋轉 180° 后放置在第一块光栅的位置上。

① 現在出产的是与ДФС-3相类似的 ДФС-13 摄譜仪，ДФС-3 摄譜仪已不出产了，这种ДФС-13 摄譜仪仅附有一个 600 或 1200 条綫/毫米光栅。

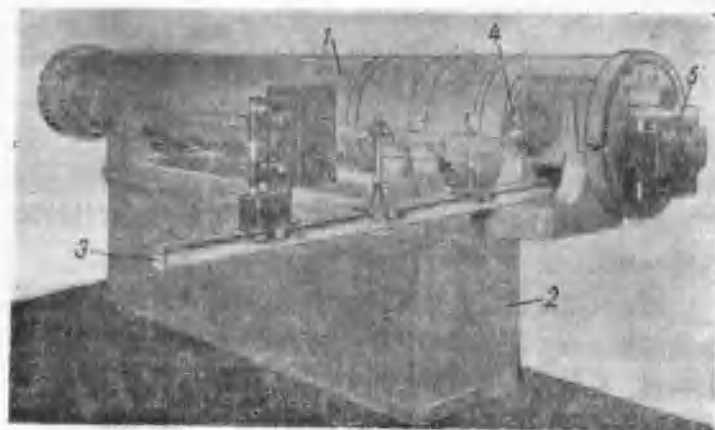


图 1 ДФС-3 摄谱仪

1—管筒；2—基座；3—光具座；4—狭缝；5—暗箱



图 2 ДФС-3 摄谱仪光程图

1—狭缝；2—反射镜；3—反射物镜；4—光槽；5—暗箱

在 240 毫米长的干板或软片上可以分段摄取光谱。在这样长的相板上，当利用色散为 $4\text{\AA}/\text{毫米}$ 时能摄取约 $1000\text{\AA}$ 的

① 由于技术条件关系，本书中将埃($\text{\AA}$)的符号标记为 $\text{\AA}$ 。

一段光譜，利用色散为 $2\text{\AA}/\text{毫米}$ 时可摄取 $500\text{\AA}$ 的一段光譜。可由旋轉衍射光柵的波長鼓輪來確定工作上需要摄取的光譜波段。

在旋轉的鼓輪上有兩個標尺，可供讀出波長範圍用，一個是 $600\text{條綫}/\text{毫米}$ 光柵的標尺，另一個是 $1200\text{條綫}/\text{毫米}$ 光柵的標尺。標尺上的讀數相對於第一級光譜的波長。

攝譜儀備有可裝 9×24 厘米相板的相盒，也備有能用寬 35毫米 ，長達 5米 的電影軟片進行工作的相盒。

色 散

裝有 $600\text{條綫}/\text{毫米}$ 光柵的第一級光譜綫色散倒數為 $4\text{\AA}/\text{毫米}$ ，而 $1200\text{條綫}/\text{毫米}$ 綫色散倒數為 $2\text{\AA}/\text{毫米}$ 。當波長改變時色散改變很少，表1列出了不同波長綫色散倒數的理論計算數值。

表 1 $\Delta\Phi C-3$ 攝譜儀色散（1級）

波 長 λ	色散 $\Delta\lambda/\text{毫米}$	
	$600\text{條綫}/\text{毫米}$ 光柵	$1200\text{條綫}/\text{毫米}$ 光柵
2000	4.159	2.068
4000	4.137	2.022
6000	4.099	1.944
8000	4.045	1.828
10000	3.975	1.667

图3为根据实验数值列出的1200条/毫米光栅的第一级光谱色散随不同波长的变化情况，第二级色散高于图上列出数据的2倍，第三级高于3倍等，依此类推。

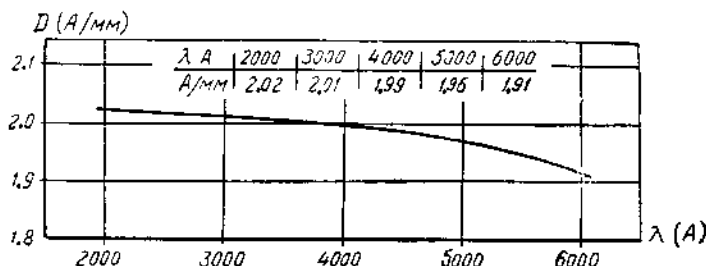


图3 ДФС-3摄谱仪色散曲线 (1200条/毫米光栅)

相当大的色散，而且在所有波段色散相当均匀，这样就能够利用一台仪器在各个不同光谱波段进行工作。根据所需要解决的不同任务，能够将色散大小变动若干倍，这点也具有重大的意义^①。

现在广泛采用的棱镜摄谱仪的色散，也仅仅是在该仪器所能摄取的最短波段的光谱范围才能与ДФС-3摄谱仪色散相比。其中只有带长焦距暗箱的ИСП-67玻璃摄谱仪能在所有的可见部分光谱具有很大的色散是例外。图4是各种主要类型摄谱仪色散曲线的相互比较。

图5、6是在ИСП-28，ИСП-51，ДФС-3摄谱仪上摄取的两段铁谱放大的图象。从图上明显地看到衍射光栅摄谱仪在色散上的优越性。

① 根据制造厂给出的资料，虽然ДФС-3摄谱仪是供摄取第一级光谱时使用，但由于光栅的质量高，在大多情况下可利用其摄取第二级和更高级的光谱。

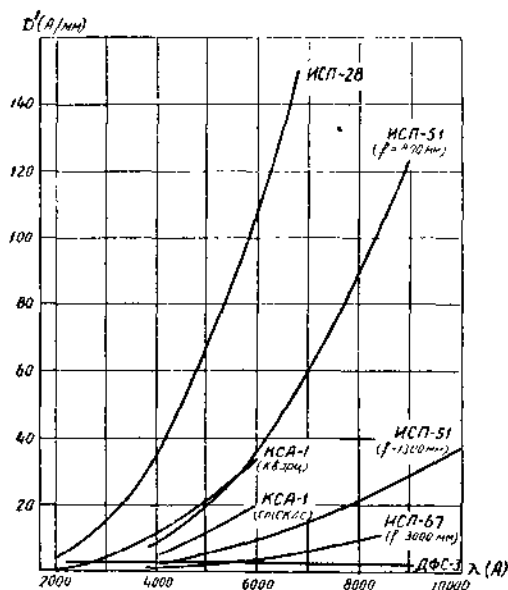


图 4 ИСП-28, ИСА-1, ИСП-51, ИСП-67, ДФС-3 (1200 条线/毫米, I 级) 摄谱仪的线色散与波长的关系

分 辨 率

装有600条线/毫米光栅的摄谱仪, 它的理论分辨率为72000, 1200条线/毫米光栅为144000, 这就是说在3600Å波段, 前一块光栅可以分开谱线的两线间的距离为0.05Å, 后一块光栅可分开的距离为0.025Å。

实际上600条线/毫米光栅仪器在第一级内铁线3099.897与3099.971Å线分开的位置相距 $\Delta\lambda=0.074\text{Å}$ 。使用第二级时(色散为2Å/毫米)可以觉察到能将谱线间相距为0.04Å的

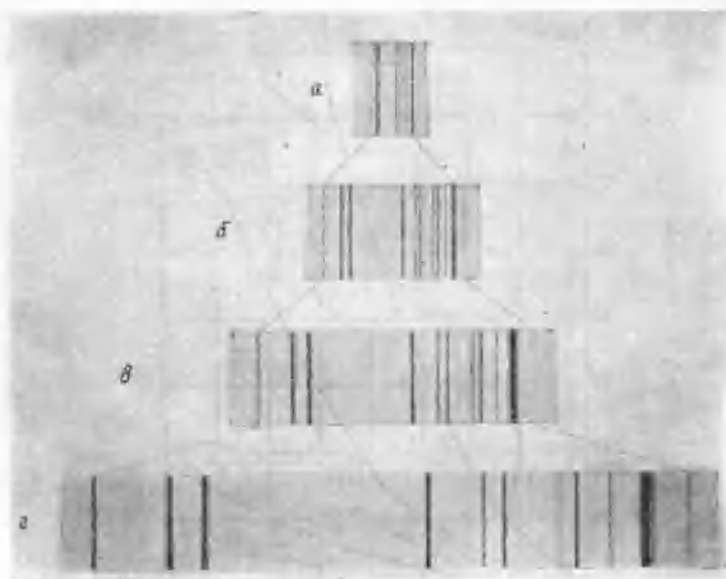


图 5 在 ИСП-28 与 ДФС-3 摄谱仪上所得到的 2862—2869 Å 铁光谱波段的影象

а—ИСП-28, 色散 12 Å/毫米; б—ДФС-3, 600 条线/毫米光栅, I 级, 色散 4 Å/毫米; в—ДФС-3, 600 条线/毫米光栅, I 级, 色散 2 Å/毫米; г—ДФС-3, 1200 条线/毫米, I 级, 色散 1 Å/毫米

铁线 2725.29 与 2725.33 Å 分开。同样也可使用 1200 条线/毫米光栅第一级将这对线分开。假如利用 1200 条线/毫米光栅 (色散 1 Å/毫米) 的第二级; 那么还可以发现它能将谱线位置更近的谱线分开。

图 7 是利用 МФ-4 测微光度计对色散分别为 4, 2, 1 Å/毫米时, 摄取的 Re3451.880 Å 谱线的扫描图, 该线是由 4 个组分构成;

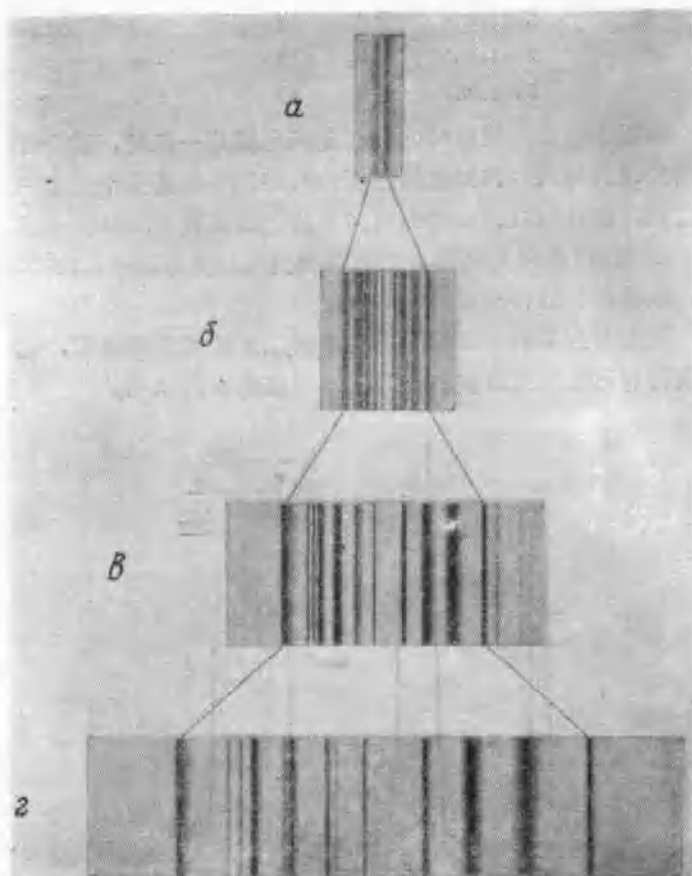


图 6 ИСП-28, ИСП-51, 与 ДФС-3 摄谱仪上所得到的
4170—4177 Å 铁光谱波段的影象。
а—ИСП-28, 色散 42 Å/毫米; б—ИСП-51, 色散 9 Å/毫米; в—ДФС-3,
600 条线/毫米光栅, I 级, 色散 4 Å/毫米; г—ДФС-3, 600 条线/毫
米光栅, I 级, 色散 2 Å/毫米

3451.818	强度	40
3451.883	强度	30
3451.933	强度	20
3451.960	强度	10

由图上看, 使用600条缝/毫米光栅第一级时, 被分开的3451.818与3451.883谱线相距为0.065Å; 使用这个光栅的第二级, 谱线3451.883与3451.933缝之间相距0.05Å; 当使用1200条缝/毫米光栅的第二级时甚至可以觉察到3451.960缝, 该缝距3451.933缝为0.027Å。

以上数据表明, 仪器的分辨率实际上接近于理论值, 这就使得有可能研究许多谱线的精细与超精细的结构。

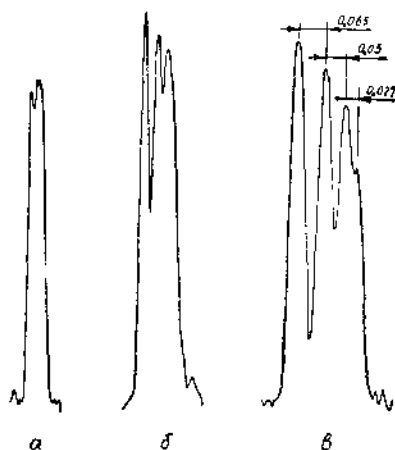


图 7 Re3451.880 Å 线的扫描图

a—ДФС-3, 600条缝/毫米光栅, I级, 色散4Å/毫米; б—ДФС-3, 600条缝/毫米光栅, II级, 色散2Å/毫米; в—ДФС-3, 1200条缝/毫米光栅, I级, 色散1Å/毫米

光 强 度

摄谱仪的相对孔径为1:40。因此相板的总照明度比ИСП-28摄谱仪约低4倍左右。但是，也应该考虑到利用衍射光栅摄谱仪摄谱时光谱强度分布的不均匀性以及强度的分布也决定于光栅上划纹形状的这些因素。

采用仪器的600条纹/毫米光栅的第一级，最大的强度聚集在5800Å波段（达到反射光的80%）。使用这种光栅的第二级时，光强度同样很大，而且最大的照明度移向紫外波段（~2900Å）。

图8给出了光栅的第一和第二级在不同波段光谱谱线的相对强度，由图上可以看出，在2400—3700Å波段内第二级光谱的强度比第一级大很多，这就是说，在紫外波段能够获得的光强度较之于第一级要大的多。

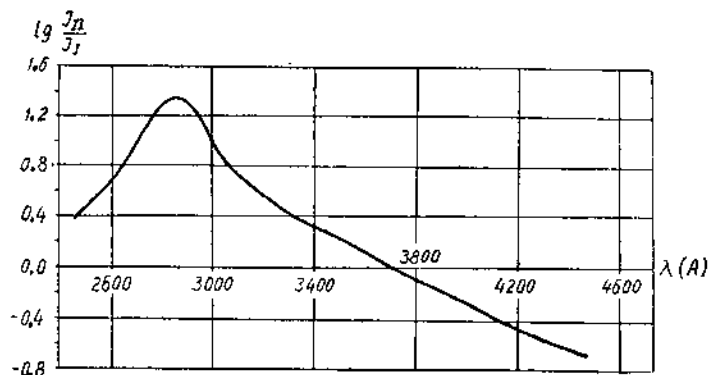


图8 在I与II级光谱内，谱线的相对强度随波长（600条纹/毫米光栅）改变的关系

1200 条缝/毫米光栅的第一级，最大的强度聚集在紫外波段。当在可见光谱波段使用这种光栅进行工作时，光的强度将会大大减弱。

利用600与1200条缝/毫米光栅的不同级，在广阔的波长范围内进行光谱分析时，可以获得足够强的光谱。

光谱影象的性质

光栅的第一级和第二级光谱是清晰的、有规则地对称结构的谱线影象（图9）。可是在第二级最强线附近出现了弱的伴生谱线，位于长波旁边，谱线形状有若干畸变。



图9 Fe I 3661.374 Å
谱线的结构(600条缝/
毫米光栅，Ⅰ级)

600条缝/毫米光栅第一级的罗兰鬼线强度约为主线本身强度的 $\sim 0.2\%$ 。它们仅仅是在靠近非常强的线旁边呈位置对称的痕迹线出现，实际上不干扰分析。

在第二级出现了二对比较强的罗兰鬼线，其强度分别为主线



图10 Pb I 2873.316 Å与罗兰鬼线的图象
(600条缝/毫米光栅，Ⅰ级)